

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/026791 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C04B 35/64, 41/87  
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011655  
 (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 11 日 (11.09.2003)  
 (25) 国際出願の言語: 日本語  
 (26) 国際公開の言語: 日本語  
 (30) 優先権データ:  
 特願2002-270837 2002 年 9 月 18 日 (18.09.2002) JP  
 特願2002-282684 2002 年 9 月 27 日 (27.09.2002) JP  
 特願2002-282725 2002 年 9 月 27 日 (27.09.2002) JP  
 特願 2002-303950  
 2002 年 10 月 18 日 (18.10.2002) JP  
 特願 2002-332270  
 2002 年 11 月 15 日 (15.11.2002) JP  
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属  
 鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO.,

LTD.) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎一丁目  
 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).

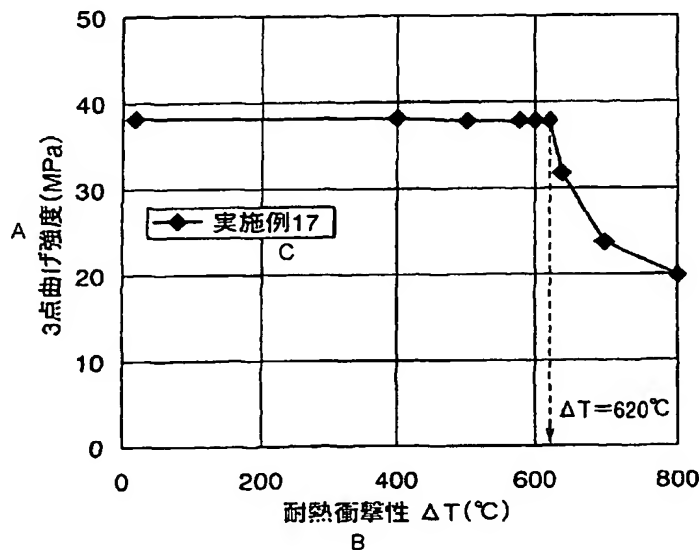
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 星野 和友  
 (HOSHINO, Kazutomo) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上  
 尾市 原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研  
 究所内 Saitama (JP). 梶野 仁 (KAJINO, Hitoshi) [JP/JP];  
 〒362-0021 埼玉県上尾市 原市 1 3 3 3-2 三井金  
 属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 打田 龍  
 彦 (UCHIDA, Tatsuhiko) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上  
 尾市 原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合  
 研究所内 Saitama (JP). 井筒 靖久 (IDUTSU, Yasuhisa)  
 [JP/JP]; 〒836-0817 福岡県大牟田市浅牟田町 3-1  
 三井金属工業株式会社セラミックス事業部内  
 Fukuoka (JP). 堀内 幸士 (HORIUCHI, Koushi) [JP/JP];  
 〒836-0817 福岡県大牟田市浅牟田町 3-1 三井金  
 属工業株式会社セラミックス事業部内 Fukuoka (JP).

[続葉有]

(54) Title: ELECTRONIC COMPONENT BURNING JIG

(54) 発明の名称: 電子部品焼成用治具



A...THREE-POINT BENDING STRENGTH (MPa)  
 B...THERMAL SHOCK RESISTANCE  $\Delta T$  (°C)  
 C...EXAMPLE 17

(57) Abstract: An electronic component burning jig comprising a base and a zirconia surface layer formed on the base wherein one of the physical properties of the zirconia surface layer, namely one of the skewness, kurtosis, arithmetic mean roughness, wear resistance, and thermal shock resistance, is limited to a certain range. Consequently, the electronic component burning jig can efficiently conduct burning without deteriorating the properties of an electronic component which is an object of burning.

[続葉有]

WO 2004/026791 A1



(74) 代理人: 森 浩之 (MORI, Hiroyuki); 〒101-0042 東京都千代田区 神田東松下町 3 7 林道ビル 5 階 扶桑特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,

AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 基材、及び該基材上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具の前記ジルコニア表面層の非対称度、尖鋭度、中心面平均粗さ、耐摩耗性及び耐熱衝撃性の物性のうちいずれかを一定範囲内に特定した。これにより焼成対象である電子部品の性能を損なうことなく、より良い効率で焼成を行える電子部品焼成用治具が提供できる。

## 明細書

## 電子部品焼成用治具

## 5 技術分野

本発明は、誘電体、積層コンデンサ、セラミックコンデンサ、圧電素子、サーミスタ等の電子部品を焼成する際に用いる、セッター、棚板、匣鉢等の電子部品焼成用治具に関する。

## 10 発明の背景

電子部品焼成用治具として必要な性能は耐熱性や機械的強度の他に、焼成するセラミック電子部品と反応しないことが要求される。誘電体等の電子部品ワークが焼成用治具と接触し反応すると、融着したり、ワークの組成変動によって特性低下が生ずる等の問題点がある。これらの問題点を解決するために、この反応を防止するために、基材表面をジルコニアでコーティングしたり(特開平4-224172号公報)、粗粒ジルコニアと微粒ジルコニアにより表面層を形成する手法が提案されている(例えば、特公平8-13710号公報)。また、コーティング表面層の算術平均粗さR<sub>a</sub>を特定する手法が提案されている(例えば、特開2002-60277号公報参照)。

通常これらの電子部品焼成用治具の基材として、アルミナ系材料、アルミナ-ムライト系材料、アルミナ-ジルコニア系材料、アルミナ-マグネシア系スピネル材料、アルミナ-ムライト-コージェライト系材料、又はこれらの組み合わせによる材料が使用されている。

25 例えばアルミナ-ムライト系材料は熱間強度が高く熱スポーリング

性は良好であるが、電子部品ワークとの反応が起こりやすく、この反応を防止するために、基材表面にジルコニア（酸化ジルコニウム）を被覆する方法が採用されている。更にジルコニアコーティング層においては、電子部品中に含まれているバインダー成分を焼成時に効率よく取り除くため、また、コーティング層自体の熱スポーリング性を向上させるため、気孔を多く含んだ構造とする技術が知られている。この気孔を多く形成する方法には、粗粒子ジルコニアと微粒子ジルコニアを使用することが採用されている（特開平 3 - 1 7 7 3 8 3 号公報）。

ジルコニアは基材との反応性は低いが、該基材との熱膨張係数の差が大きいため繰り返し熱サイクルが生ずる使用環境下では治具の被覆に亀裂が生じたり、剥離するといった問題がある。また治具を繰り返し使用する場合、表面のジルコニア層に含まれる粒子が脱落する耐脱粒性や耐摩耗性が低いと、電子部品に微粒子が混入し著しい問題となる。

更にジルコニアは略 1 1 0 0 °C 近傍で単斜晶から正方晶への相変化が起こる。その結果繰り返し熱サイクルによる相変態に伴う熱膨張係数の変化により、ジルコニアの被覆層が脱離し易いという問題点がある。なお未安定化ジルコニアを使用する場合には、相変態に伴う粉化が生じやすく耐脱粒性が低下する。

更に基材と表面層の中間にアルミナ等の中間層を入れて層間の結合強度を高め、熱応力を緩和した 2 層構造の被覆が提案されている（特開 2 0 0 1 - 2 1 3 6 6 6 号公報及び特開 2 0 0 1 - 3 2 2 8 7 5 号公報参照）。しかし、前記の 2 層被覆構造でも耐熱衝撃性は十分ではない。

従来からジルコニア表面層のこれらの問題点を解決するために、粗粒ジルコニアと微粒ジルコニアにより表面層を形成する手法が提案されている（例えば特公平 8 - 1 3 7 1 0 号公報）。この手法は粗粒ジルコ

ニアを使用することにより、気孔が多く形成されて基材や中間層と表面層との間の熱膨張係数の差を緩和又は吸収して亀裂の発生やジルコニア表面層の剥離が防止できる。そして微粒ジルコニアを使用するとジルコニア表面層の焼結性が上昇して機械的強度が良好になる。この粗粒ジルコニアと微粒ジルコニアにより表面層を形成する手法は、高性能の電子部品焼成用治具を製造するための優れた手法であるが、焼成対象である電子部品の保護及び焼成の効率化という面からは必ずしも満足できる方法とは言えない。

また、誘電体等の電子部品ワークが焼成用治具と接触する際に、反応・融着するという問題点を解決するために、コーティング表面層の算術平均粗さ  $R_a$  を特定する手法が提案されている（例えば特開 2002-60277）。しかしながら、当該手法では算術平均粗さ  $R_a$  は凹凸の程度のみを表しており、コーティング表面層の算術平均粗さ  $R_a$  を特定するだけでは電子部品焼成用治具として良好な性質を提供することができない。

ジルコニアを基材表面に被覆したものは、ジルコニアと該基材との熱膨張係数の差が大きいため繰り返し熱サイクルが生ずる使用環境下では治具の被覆に亀裂が生じたり、剥離するといった問題がある。また、治具は繰り返し使用されるため、表面のジルコニア層の耐摩耗性が低いとジルコニア層に含まれる粒子が脱落、電子部品に混入し著しい問題となる。

更にジルコニアは 1100℃ 近傍で単斜晶から正方晶への相変態が起こる。その結果、繰り返し熱サイクルによって、相変態に伴う体積変化がおこり、微亀裂が生じてジルコニア粒子が脱粒しやすく耐摩耗性が低下するといった問題点がある。

電子部品焼成用治具の基材表面にジルコニア層を形成する方法として、塗布法、ディップコート法、スプレーコーティング法等がある。これらの方法は比較的安価で工業用生産に適するが、形成されたジルコニア層の耐剥離性や耐摩耗性が十分ではない場合がある。

- 5      以上述べたように基材、及び該基材上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具、又は基材と表面層間に中間層を含んで成る電子部品焼成用治具では、特にジルコニアの物性に起因する各種問題点があり、電子部品焼成用治具としての実用化に関する阻害原因となっていた。

10

#### 発明の開示

本発明の目的はこれらの問題点を有する従来の電子部品焼成用治具の各種物性を検討して、該電子部品焼成用治具の各種特性を向上させることにある。

- 15      本発明の第1の課題は、このような従来技術の問題点のうち、焼成対象である電子部品の性能を損なうことなく、より良い効率で焼成を行える電子部品焼成用治具を提供することである。

- 20      本発明は、第1に、基材、及び該基材上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具、又はこの基材とジルコニア表面層間に中間層を有する電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層の表面粗さが算術平均粗さ $R_a$ で $5 \sim 40 \mu m$ であり、あるいは十点平均粗さ $R_z$ が $30 \sim 130 \mu m$ であり、あるいは最大高さ $R_y$ が $40 \sim 200 \mu m$ であるものの中で、非対称度(ゆがみ) $R_{sk}$ が $-0.5 \sim 0.5$ であることを特徴とする電子部品焼成用治具（以下第1発明ともい
- 25      う）である。

本発明は、第 2 に、基材、及び該基材上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具、又はこの基材とジルコニア表面層間に中間層を有する電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層の表面粗さが算術平均粗さ  $R_a$  で  $5 \sim 40 \mu m$  であり、あるいは十点平均粗さ  $R_z$  が  $30 \sim 130 \mu m$  であり、あるいは最大高さ  $R_y$  が  $40 \sim 200 \mu m$  であるもののうち、尖鋭度（とがり） $R_{ku}$  が  $2 \sim 3$  であることを特徴とする電子部品焼成用治具（以下第 2 発明ともいう）である。

本発明は、第 3 に、基材、及び該基材上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具、又はこの基材とジルコニア表面層間に中間層を有する電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層の表面粗さが中心面平均粗さ  $S_a$  で  $10 \sim 40 \mu m$  であることを特徴とする電子部品焼成用治具（以下第 3 発明ともいう）である。

第 1 ～ 第 3 発明では、ジルコニア表面層が  $50 \sim 75$  重量%の  $80 \sim 300$  メッシュの粗粒骨材と、 $50 \sim 25$  重量%の平均粒径  $0.1 \sim 10 \mu m$  の微粒ボンド相を含んでなっている。良い。

第 1 ～ 3 発明に係わる電子部品焼成用治具では、ジルコニア表面層の表面粗さが適度なレベルに維持されているため、中間層の有無にかかわらず電子部品焼成時のバインダーから発生するガスの抜けを良好にし、かつジルコニア表面層と電子部品間の反応を抑制して効率よく電子部品の焼成を実施できる。

本発明は、第 4 に、基材、及び該基材上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具、又はこの基材とジルコニア表面層間に中間層を有する電子部品焼成用治具において、JIS-H8503で行われる往復運動摩耗試験で耐摩耗性が  $10 \sim 200$  (DS/mg) であることを特長とする電子部品焼成用治具（以下第 4 発明ともいう）

である。第4発明では、ジルコニア表面層が80～300メッシュの粗粒ジルコニア50～75重量%と、平均粒径0.1～10 $\mu$ mの微粒ジルコニア50～25重量%とを、2種類以上の金属酸化物から成る焼結助剤により結合して、耐摩耗性を高めても良い。

- 5 第4発明に関わる電子部品焼成用治具では、ジルコニア表面層に多くの気孔を含んだまま耐摩耗性を向上させているので、中間層の有無にかかわらず、電子部品焼成時の脱バインダーが良好に行われ、かつジルコニア粒子が脱粒して電子部品に混入することがなく焼成が可能である。

- 本発明は、第5に、基材、該基材表面に被覆されたジルコニア層を含  
10 んで成る電子部品焼成用治具、又はこの基材とジルコニア表面層間に中間層を有する電子部品焼成用治具において、所定温度T1からT2への急冷温度差を経た電子部品焼成用治具の急冷曲げ試験で、強度低下が生ずる急冷温度差として表される耐熱衝撃性 $\Delta T$  ( $= T1 - T2$ ) が400℃以上であることを特徴とする電子部品焼成用治具（以下第5発明と  
15 もいう）である。第5発明では、ジルコニア層の膜厚が500 $\mu$ m以下で、かつジルコニア層の相対密度が40%以上80%以下であることが望ましく、更にアルミナ中間層上に形成されたジルコニア層の総膜厚（アルミナ中間層+ジルコニア層）が500 $\mu$ m以下であり、かつジルコニア層の相対密度が、40%以上80%以下であり、アルミナ中間層  
20 の相対密度が60%以上90%以下であることが望ましく、更に基材表面に被覆されたジルコニア層、基材表面に被覆されたアルミナ中間層、及びアルミナ中間層上に被覆されたジルコニア層の焼成に際して、焼結助剤として金属酸化物を用いることが望ましい。

- 第5発明のジルコニア層は安価な厚膜形成法である塗布法、ディップ  
25 コート法、スプレーコーティング法等を用いた場合でも、耐熱衝撃性に



優れたジルコニア層を有する電子部品焼成用治具を提供できる。

## 図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 17 における耐熱衝撃性評価の例を示すグラフである。

5

## 発明を実施するための最良の形態

以下に第 1 ～ 第 5 発明を詳細に説明する。

前記第 1 発明ではジルコニア表面層の非対称度（ゆがみ）を特定する事で、ジルコニア表面層の表面形状を特定する事ができ、前記第 2 発明  
10 ではジルコニア表面層の尖鋭度（とがり）を特定する事で、又前記第 3 発明ではジルコニア表面層の中心面平均粗さ  $S_a$  を特定する事で、更に第 4 発明では耐摩耗性を特定する事で、最後に第 5 発明では耐熱衝撃性を特定する事で、それぞれジルコニア表面層の表面形状を特定する事ができる。第 1 ～ 第 5 発明では、ジルコニア表面層は 50 ～ 75 重量%の  
15 80 ～ 300 メッシュの粗粒骨材と、50 ～ 25 重量%の平均粒径 0.1 ～ 10  $\mu m$  の微粒ボンド相を含んでなる事が望ましい。また、各発明では中間層を設けても、あるいは設けずに、基材上に直接ジルコニア表面層を形成しても良い。

従来から電子部品、例えば積層チップコンデンサーを焼成する場合に  
20 は数百℃に加熱して添加されたバインダーを分解し脱バインダーする必要がある。そして本発明者らの検討により、この脱バインダーの際に電子部品焼成用治具の表面層の状態が分解したバインダーに起因するガス等の表面層からの脱離に大きく関与することが見出された。つまりこの脱バインダーを円滑に進行させるためには生成するガスの抜けを  
25 良好にすることが望ましく、そのためにはジルコニア表面層の表面を適

度な粗さに維持することが必要になる。

更に電子部品を 1000℃を超える高温で焼成する場合に、ジルコニア表面層に接触して置かれる電子部品とジルコニア表面層が密着し過ぎると、両者間で望ましくない反応が生じてしまう。本発明者等はこの反応  
5 発生の抑制を検討し、該反応発生の抑制も、ジルコニア表面層の表面を適度な粗さ、かつ適度な形状に維持することにより達成できることを見出した。

従って、第 1～第 5 発明は、所望割合の粗粒ジルコニア及び微粒ジルコニア等で構成したジルコニア表面層の表面粗さ（凹凸の程度）を特定  
10 し、かつ表面の凹凸の形状を特定することで、より効率良く電子部品の焼成を実施できる電子部品焼成用治具を実現するものである。

第 1～第 5 発明に係わる電子部品焼成用治具の基材の材質は、従来と同様で良く、例えばアルミナ系材料、アルミナームライト系材料、アルミナージルコニア系材料、アルミナーマグネシア系スピネル材料、アル  
15 ミナームライトーコーजेライト系材料、又はこれらの組み合わせによる材料が使用されている

この基材上に中間層を形成する場合、該中間層は 1 又は 2 以上の金属酸化物を高温焼成することにより得られる。この中間層を構成する金属酸化物としては、酸化アルミニウム（アルミナ、 $Al_2O_3$ ）、酸化ジルコ  
20 ニウム（ジルコニア、 $ZrO_2$ ）、酸化イットリウム（イットリア、 $Y_2O_3$ ）、酸化カルシウム（カルシア、 $CaO$ ）、酸化マグネシウム（マグネシア、 $MgO$ ）、酸化ストロンチウム（ストロンチア、 $SrO$ ）及びアルミナ・マグネシアスピネル複合酸化物（ $Al_2O_3 \cdot MgO$ 、以下「スピネル酸化物」ともいう）があり、これらを単独で、又は 2 種類以上を  
25 選択して使用する。具体的には、アルミナと他の金属酸化物を組み合わせ

せることが望ましく、例えばアルミナースピネル酸化物やアルミナ-カルシウム-イットリアの組み合わせにより優れた特性を有する中間層が得られる。

この中間層を構成する金属酸化物の粒径は特に限定されずランダムな粒径の金属酸化物で中間層を構成しても良いが、粗粒子と微粒子を混合して、例えば平均粒径  $30 \sim 500 \mu\text{m}$  の粗粒子と平均粒径  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  の微粒子を混合して存在させると、気孔率の大きい粗粒子金属酸化物により中間層に空隙が形成され、ジルコニア表面層と中間層間、及び中間層と基材間の熱膨張係数の差を吸収し緩和することができ、急熱及び急冷を繰り返す熱サイクル環境下で使用しても、比較的長期間剥離することなく使用できる。

中間層の厚さは特に限定されないが、微粒子金属酸化物のみで形成する場合は  $50 \sim 200 \mu\text{m}$  の厚さが好ましい。次いでこの中間層を高温焼成し、固相焼結又は部分的に熔融させて中間層を形成する。その焼成温度は実際に電子部品を焼成するより高い温度にして第1～第5発明の電子部品焼成用治具が使用時に劣化しないようにすることが望ましい。通常、電子部品の焼成温度は  $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$  であるので、中間層の焼成温度は  $1400 \sim 1800^\circ\text{C}$  とすることが好ましい。なお中間層の焼成はジルコニア表面層を形成した後に該ジルコニア表面層の焼成と同時に進めても良く、それより焼成工程の回数を減らすことができる。

このように形成される中間層上に、又は前記基材上に直接ジルコニア表面層を形成する。このジルコニア表面層は、塗布-熱分解法、スプレー法、及びディップコート法等により形成できる。塗布-熱分解法は対応金属の硝酸塩等の金属塩水溶液を基材表面に塗布し熱分解により対応する金属酸化物に変換し基材表面に被覆する方法である。スプレー法

は、所定の粒径の金属酸化物粒子を溶媒に懸濁させてこの溶媒を基材表面に噴射しかつ溶媒を飛散させて金属酸化物を基材表面に被覆する方法である。又ディップコート法は対応金属酸化物を溶解又は懸濁させた溶液に基材を浸して金属酸化物を含有する液層を基材表面に形成しかつ乾燥して溶液を除去して金属酸化物層を形成する方法である。塗布-熱分解法及びディップコート法は生成する金属酸化物粒子の粒径を調節しにくい。所望の粒径分布の金属酸化物を含んで成ることが好ましい、第1～第5発明のジルコニア表面層を形成する場合には、所定の粒径の金属酸化物粒子を直接噴霧するスプレー法によることが望ましい。

- 10 このジルコニア表面層は、80～300メッシュ、特に100～200メッシュの粗粒骨材（粗粒子ジルコニア）と、平均粒径0.1～10 $\mu$ m特に1～5 $\mu$ mの微粒ボンド相（微粒子ジルコニア）を含んでなることが望ましい。このように粗粒子ジルコニアと微粒子ジルコニアを共存させると、気孔率の大きい粗粒子ジルコニアによりジルコニア表面層内に空隙が形成され、ジルコニア表面層と中間層との熱膨張係数の差をより完全に吸収し緩和でき、更に微粒子ジルコニアにより緻密で焼結性に優れた表面層が形成できる。ジルコニア表面層の材質として具体的には、未安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア及び安定化ジルコニア等が使用できるが、該ジルコニア表面層は電子部品と直接接触するため、  
20 該電子部品に悪影響を与えるものであってはならず、従ってイットリア、カルシア、及びマグネシア等により部分安定化または安定化させたジルコニア又はそれらの混合物を使用することが望ましい。ジルコニアは室温では単斜晶系であり、温度の上昇とともに、単斜晶系→（～1170℃）→正方晶系→（～2370℃）→立方晶系の相変態が起こるが、  
25 ジルコニアにイットリアやマグネシア等の部分溶融結合材（安定化剤）

を固溶させることにより、高温相である正方晶や立方晶を室温で「安定化」できる。

第 1～第 5 発明のジルコニア表面層は粗粒骨材と微粒ボンド相とから成っていても、他の成分を含んでいても良いが、粗粒骨材と微粒ボンド相のみから成る場合は、前者が 50～75 重量%、特に 60～70 重量%、後者が 50～25 重量%、特に 40～30 重量%とすることが好ましい。75 重量%を超える粗粒骨材でジルコニア表面層を形成すると焼結性が悪く、ぼろつきが発生しやすくなる。又粗粒骨材が 50 重量%未満、つまり微粒ボンド相が 50 重量%を超えると微粒ボンド相の焼結が進行し過ぎて素材との熱膨張の差を吸収又は緩和できず、素材に反りが生じたり、表面に亀裂が発生しやすくなる。

第 1～第 5 発明では、前述した通り電子部品焼成時のバインダーから発生するガスの抜けを良好にしたり、ジルコニア表面層と電子部品間の反応を防止したりするために、このような材質から形成されるジルコニア表面層の粗さ（凹凸の程度）を表面粗さが算術平均粗さ  $R_a$  で 5.～40  $\mu m$  であり、あるいは十点平均粗さ  $R_z$  が 30～130  $\mu m$  であり、あるいは最大高さ  $R_y$  が 40～200  $\mu m$  であるものの中で、第 1 発明では非対称度（ゆがみ） $R_{sk}$  が -0.5～0.5 とし、第 2 発明では尖鋭度（とがり） $R_{ku}$  が 2～3 としている。この算術平均粗さ  $R_a$ 、十点平均粗さ  $R_z$ 、最大高さ  $R_y$  は J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4 に規程されている。更に第 3 発明では、中心面平均粗さ  $S_a$  で 10～40  $\mu m$ 、好ましくは 15～25  $\mu m$  とし、第 4 発明では J I S - H 8 5 0 3 で行われる往復運動摩耗試験で耐摩耗性が 10～200 (DS/mg) とし、第 5 発明では耐熱衝撃性  $\Delta T$  ( $=T_1 - T_2$ ) を 400℃以上としている。

第1発明において、非対称度（ゆがみ）が－0.5未満であると、電子部品の焼成により生成するガスが抜け難くなり、更にジルコニア表面層と電子部品との接触面積が増大して両者間に反応が生じ易くなる。また、均一に加熱されないため焼きムラが生じ易くなる。また、非対称度  
5 （ゆがみ）が0.5をこえると、摩耗に弱くなり、ジルコニア表面層のぼろつきが生じ易く、十分な強度を有するジルコニア表面層が得難くなる。

次に第2発明における尖鋭度（とがり）について説明する。尖鋭度（とがり）とは、粗さ曲線の平均値への集まりの程度を示す値で、以下の式  
10 により規程される。

$$R_{Ku} = \frac{1}{Rq^4} \cdot \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^4$$

ここでの $R_{ku}$ は尖鋭度（とがり）、 $R_q$ は二乗平均粗さで、ISO 4  
15 287-1984に規程されている。 $n$ は測定点の数で、 $Y_i$ は $i$ 番目の測定点から平均線までの偏差をあらわしている。この尖鋭度（とがり）の値によって、山や谷の先端の鋭さを判断する事が可能である。

尖鋭度（とがり）が2未満であると、電子部品の焼成により生成するガスが抜け難くなり、更にジルコニア表面層と電子部品との接触面積が  
20 増大して両者間に反応が生じ易くなる。また、均一に加熱されないため焼きムラが生じ易くなる。また、尖鋭度（とがり）が3をこえると、摩耗に弱くなり、ジルコニア表面層のぼろつきが生じ易く、十分な強度を有するジルコニア表面層が得難くなる。

次に第3発明における中心面平均粗さ $S_a$ に関し説明する。

25 中心面平均粗さ $S_a$ とは、平均面から測定曲面までの偏差の絶対値を

12/1

合計し、平均した値であり、以下の式により規定される。

$$S_a = \frac{1}{mn} \cdot \sum_{l=1}^n \sum_{k=1}^m |Y(x_k, y_l)|$$

ここでmはx方向の測定数、nはy方向の測定数、Y(x<sub>k</sub>, y<sub>l</sub>)

5 はx方向にk番目、y方向にl番目の測定点と平均面までの偏差をあらわしている。この中心面平均粗さの値によって、面としての凹凸の程度を判断する事が可能であり、値が小さいほど平滑な面であり、値が大きいほど凹凸の程度が大きい面である。測定装置としては、例えばミットヨ社製のSV600-3Dを用いることができる。

10 表面粗さをJISB0601-1994で規定される算術平均粗さR<sub>a</sub>で評価することもできるが、本発明の電子部品焼成用治具においては局所的な表面粗さの不均一があるため、中心面平均粗さS<sub>a</sub>で評価することによって正確に評価可能である。

中心面平均粗さS<sub>a</sub>が10μm未満であると、電子部品の焼成により  
15 生成するガスが抜け難くなり、更にジルコニア表面層と電子部品との接触面積が増大して両者間に反応が生じ易くなる。また、均一に加熱されないため焼きムラが生じ易くなる。また、中心面平均粗さS<sub>a</sub>が40μmをこえると、摩耗に弱くなり、ジルコニア表面層のぼろつきが生じ易く、十分な強度を有するジルコニア表面層が得難くなる。

20 前述の第1～第3発明におけるこれらの表面粗さは、ジルコニア表面層自体を構成する粒子の粒径、粒度分布、組成などを調整して所望のものを得る。また、スプレーコートに使用するスラリーの水分量や粘度、スプレーコートする際の基材の温度などを調整してもよい。また、中間層を設ける場合は、中間層表面が所望の表面粗さになるように調整し、  
25 その中間層表面にほぼ整合するようにジルコニア表面層を被覆形成す



13/1

るようにしても良く、これは中間層を粗粒骨材と微粒ボンド相とで構成

し、該粗粒骨材の粗さがジルコニア表面層を構成する粗粒骨材の粗さ以上とすることで達成できる。

次に第4発明は、前述した脱バインダーを良好にし、ジルコニア表面層と中間層あるいは基材との熱膨張係数の差をより完全に吸収、緩和するためにジルコニア表面層に多くの気孔を含んだまま、ジルコニア表面層の耐摩耗性を向上させたことを特長とする電子部品焼成治具に関するものである。この耐摩耗性は10～200 (DS/mg)であることが望ましい。

耐摩耗性が10 (DS/mg) 未満では、脱粒によりジルコニア粒子が電子部品に混入しやすくなる。耐摩耗性が200 (DS/mg) を超えても特に問題は生じないが、この場合ジルコニア表面層に含まれる気孔の量を著しく少なくしなければならず、脱バインダー性が悪くなり、またジルコニア表面層と中間層あるいは基材との熱膨張率の差を吸収、緩和できず剥離が生じて問題となる。

耐摩耗性試験方法はJIS-H8503に規定されている。試験の種類としては、往復運動摩耗試験法によって耐摩耗性を評価する。JIS-H8503の中には試験条件として、試験荷重1.5kgf、研磨紙の粒度#320～600の条件を推奨している。しかしながら、このJIS-H8503はめっき膜の耐摩耗性を想定しており、本発明の電子部品焼成用治具の耐摩耗性はめっき膜と比べて著しく劣っており、評価する条件としては厳しすぎる。そのため今回の試験条件は、推奨する試験条件よりも負荷の小さな試験荷重50gf、研磨紙の粒度#600としている。

最後に第5発明は、急熱、急冷が繰り返されるような耐熱衝撃性を必要とする使用環境下で長時間の使用に耐える耐久性に優れた電子部品

焼成用治具を提供することにある。この目的を達成するために、第5発明の電子部品焼成用治具の耐熱衝撃性 $\Delta T$ は400℃以上である。 $\Delta T$ は電子部品焼成用治具を所定温度 $T_1$ から $T_2$ へ急冷した場合の急冷曲げ試験で、強度低下が生ずる急冷温度差として表される耐熱衝撃性 $\Delta T$  (= $T_1 - T_2$ ) で定義される。例えば $T_1 = 400^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 0^\circ\text{C}$  (氷水中) とすれば耐熱衝撃性 $\Delta T = 400^\circ\text{C}$ である。また第5発明の被覆層を伴う耐熱衝撃性では、被覆層の剥離や被覆層に数mm以上の亀裂が発生した温度、又は著しい脱粒を生じた温度を $\Delta T$ と定義した。

このような耐熱衝撃性を達成するために、第5発明では基材表面に被覆されるジルコニア層、及び(アルミナ中間層+ジルコニア層)の膜厚は500 $\mu\text{m}$ 以下で、それぞれの被覆層の相対密度は40%以上、90%以下であることが望ましい。

前述の通り、第5発明の電子部品焼成用治具の耐熱衝撃性 $\Delta T$ は400℃以上である。 $\Delta T$ が400℃以下では、電子部品焼成時の連続焼成炉において、急熱、急冷が繰り返された際に治具が破損したり、亀裂の進展が起こり安定した操業ができず、また治具の寿命が著しく短くなる。このような電子部品焼成用治具の耐熱衝撃性は少なくとも $\Delta T = 400^\circ\text{C}$ 以上を満足する必要がある。

このような観点から、基材単独の耐熱衝撃性 $\Delta T$ も400℃以上が望ましい。基材単独の耐熱衝撃性が400℃以下では急熱、急冷が繰り返される使用環境において基材の強度が低下したり、基材の破壊や破損が生じやすくなる。 $\Delta T = 400^\circ\text{C}$ 以上を達成するために、基材としては、アルミナ系材料、アルミナ-ムライト系材料、アルミナ-ジルコニア系材料、アルミナ-マグネシア系スピネル材料、アルミナ-ムライト-コージェライト系材料、又はこれらの組み合わせによる材料等が使用でき

る。

また基材の耐熱衝撃性を損なわないような（基材＋膜）の構造すなわち、ジルコニア層、又は（アルミナ中間層＋ジルコニア層）の膜厚はいずれの場合も  $500\ \mu\text{m}$  以下が好ましく、より好ましくは、ジルコニア  
5 単層では  $300\ \mu\text{m}$  以下、アルミナ中間層＋ジルコニア層では  $400\ \mu\text{m}$  以下である。ジルコニア層、アルミナ中間層及び中間層上のジルコニア層の相対密度はそれぞれ  $40\sim80\%$  が好ましく、アルミナ中間層の相対密度は  $60\sim90\%$  が好ましい。被覆層の相対密度が  $40\%$  以下では熱サイクルによる粒子のぼろつきや脱落が著しくなり、焼成する電子  
10 部品に有害であり、また治具の寿命も短くなる。膜厚が  $500\ \mu\text{m}$  を越え  
ると、急熱、急冷において基材と被覆層の間の熱応力を緩和できず、剥離が生じたり、膜に亀裂が発生する。また被覆層の相対密度が  $90\%$  以上の緻密質では、基材と被覆層の熱膨張係数の差に起因する熱応力を緩和できず、基材の破損、被覆層の剥離が生じやすい。

15 例えば、ジルコニア層又は（アルミナ中間層＋ジルコニア層）の膜厚が  $500\ \mu\text{m}$  以上でかつ相対密度が  $90\%$  を越えるような場合には、基材／表面層、基材／中間層／表面層の間の剥離強度は強いが、これが熱応力を緩和できず、急熱、急冷により被覆層を起点とした亀裂が発生し、亀裂が基材へ伝播し、基材そのものの耐熱衝撃性を著しく低下させる原因  
20 となる。

ジルコニア層に用いるジルコニア粒子は  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  等で安定化及び部分安定化したジルコニア及び未安定化ジルコニアを用いることができる。

このようなジルコニア層を形成するために、例えば  $\#100$  の粗粒ジルコニアと平均粒径  $1\ \mu$  の微粒ジルコニアを適当な比率で混合して表  
25

面層を作製できる。またアルミナ中間層も同様であるが、例えば比較的粒度分布の広い平均粒径  $30 \sim 50 \mu\text{m}$  のアルミナ粒子を用いることができる。このようにして被覆層の相対密度を  $90\%$  以下に適宜調整できる。

- 5      またジルコニア層又はアルミナ中間層に焼結助剤として金属酸化物を添加して焼成することができる。焼結助剤としてはアルミナ、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等の希土類酸化物、 $\text{CaO}$  等のアルカリ土類酸化物、 $\text{TiO}_2$  等の遷移金属酸化物等を 1 種類以上選択できる。また焼結を促進するために液相を形成する焼結助剤を選択しても良い。焼結助剤の粒径は通常  $0.1 \sim$   
10    $100 \mu\text{m}$  である。このような焼結助剤の添加により、耐熱衝撃性を改善し、被覆層の剥離が防止される。焼結助剤の添加量は  $0.5$  重量% から  $25$  重量% 程度である。

次に実施例に基づいて本発明に係る電子部品焼成用治具の実施形態を説明するが、該実施形態は本発明を限定するものではない。

15      (実施例 1)

- 基材として、シリカ成分が約  $10$  重量% までのアルミナ—ムライト基材を使用した。中間層としては、 $100$  メッシュのアルミナ粗粒骨材を  $70$  重量% および平均粒径約  $3 \mu\text{m}$  のアルミナ微粉を  $30$  重量% を準備した。これらをボールミル中で均一に混合し、水とバインダーである  
20   ポリビニルアルコールを加えてスラリーとした。このスラリーを前記基材表面にスプレーコートし、約  $100^\circ\text{C}$  で乾燥した。得られた中間層の厚さは約  $100 \mu\text{m}$  であった。

- ジルコニア表面層の粗粒骨材として  $100$  メッシュのイットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 安定化ジルコニア骨材を  $70$  重量%、微粒ボンド相として平均粒  
25   径  $3 \mu\text{m}$  のイットリア安定化ジルコニア粉末を  $30$  重量% 準備した。こ

れらをボールミル中で均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとした。このスラリーを前記中間層表面にスプレーコートし、約100℃で乾燥した。ジルコニア表面層の厚さは約100μmであった。この2層コート積層体を1450℃で2時間保持し、電子部品焼成用治具を作製した。

この電子部品焼成用治具の表面粗さを表面粗さ計で測定した所、R<sub>a</sub>は18.8μm、R<sub>z</sub>は73.5μm、R<sub>y</sub>は104.3μm、R<sub>s k</sub>は0.07であった。

ついで、この電子部品焼成用治具を1300℃までの急熱、および室温までの急冷を繰り返した(50サイクル)後にジルコニア表面層を手でこすり、ばろつきの有無を調べた。また、ジルコニア表面層の亀裂の有無を調べた。その結果ばろつき及び亀裂は生じなかった。また、バインダーとしてポリビニルアルコール水溶液を添加したチタン酸バリウム誘電体をφ10mm、厚み2mmのペレット状に成型し、この電子部品焼成用治具の上に乗せ、1300℃で1時間保持し冷却後、ジルコニア表面層および誘電体の反応の有無、誘電体の焼きムラの有無を調べた。その結果、反応は無く、焼きムラも生じなかった。その結果を表1に示す。

(表1)

No.	表面層		中間層		Ra/ μm	Rz/ μm	Ry/ μm	Rsk	ぼろ つき、 亀裂の 有無	反 応、 焼ム の有 無	評 価
	粗粒骨材	微粒ボ ンド相	粗粒骨材	微粒ボ ンド相							
実施例 1	イリ定ルアメ ッ70量%	ト安ジニ 100シ重	アルミ ナ100シ 70量%	アルミ ナ330 量%	18.8	73.5	104.3	0.07	無	無	優
実施例 2	イリ定ルアメ ッ60量%	ト安ジニ 200シ重	なし	アルミ ナ3100 量%	12.2	51.2	80.6	0.05	無	無	優
実施例 3	イリ定ルアメ ッ50量%	ト安ジニ 200シ重	アルミ ナ100シ 70量%	アルミ ナ330 量%	8.1	43.4	68.8	0.03	無	無	優
実施例 4	イリ定ルアメ ッ70量%	ト安ジニ 100シ重	なし	なし	14.5	66.7	92.5	0.06	無	無	優
比較例 1	イリ定ルアメ ッ40量%	ト安ジニ 200シ重	なし	アルミ ナ3100 量%	5.3	38.6	57.4	-0.53	亀裂 有り	焼ム 有り	不可
比較例 2	イリ定ルアメ ッ90量%	ト安ジニ 60シ重	アルミ ナ100シ 70量%	アルミ ナ330 量%	44.5	133.2	211.3	0.52	ぼろ つき 有り	無	不可

(実施例 2)

ジルコニア表面層の粗粒骨材を200メッシュのイットリア安定化

ジルコニア骨材 60 重量%、微粒ボンド相を平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  の未安定化  
ジルコニア粉末 40 重量%、中間層を平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  のアルミナ 100  
重量%の微粉ボンド相のみとした事以外は実施例 1 と同様にして電子  
部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さを表面  
5 粗さ計で測定した所、 $R_a$  は  $12.2\ \mu\text{m}$ 、 $R_z$  は  $51.2\ \mu\text{m}$ 、 $R_y$  は  $8$   
 $0.6\ \mu\text{m}$ 、 $R_{sk}$  は 0.05 であった。

さらに実施例 1 と同様にしてテストを行った結果、ぼろつき及び亀裂、



反応、焼きムラは生じなかった。その結果を表 1 に示す。

(実施例 3)

ジルコニア表面層の粗粒骨材を 200 メッシュのイットリア安定化  
ジルコニア骨材 50 重量%、微粒ボンド相を平均粒径 3  $\mu\text{m}$  のイットリ  
5 ア安定化ジルコニア粉末 50 重量%とした事以外は実施例 1 と同様に  
して電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗  
さを表面粗さ計で測定した所、R a は 8.1  $\mu\text{m}$ 、R z は 43.4  $\mu\text{m}$ 、R  
y は 68.8  $\mu\text{m}$ 、R s k は 0.03 であった。

さらに実施例 1 と同様にしてテストを行った結果、ぼろつき及び亀裂、  
10 反応、焼きムラは生じなかった。その結果を表 1 に示す。

(実施例 4)

中間層を設けなかった事以外は実施例 1 と同様にして電子部品焼成  
用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さを表面粗さ計で  
測定した所、R a は 14.5  $\mu\text{m}$ 、R z は 66.7  $\mu\text{m}$ 、R y は 92.5  $\mu\text{m}$ 、  
15 R s k は 0.06 であった。

さらに実施例 1 と同様にしてテストを行った結果、ぼろつき及び亀裂、  
反応、焼きムラは生じなかった。その結果を表 1 に示す。

(比較例 1)

ジルコニア表面層の粗粒骨材を 200 メッシュのイットリア安定化  
20 ジルコニア骨材 40 重量%、微粉ボンド相を平均粒径 3  $\mu\text{m}$  の未安定化  
ジルコニア粉末 60 重量%、中間層を平均粒径 3  $\mu\text{m}$  のアルミナ 100  
重量%の微粉ボンド相のみとした事以外は実施例 1 と同様にして電子  
部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さを表面  
粗さ計で測定した所、R a は 5.3  $\mu\text{m}$ 、R z は 38.6  $\mu\text{m}$ 、R y は 57.4  
25  $\mu\text{m}$ 、R s k は -0.53 であった。

さらに実施例 1 と同様にしてテストを行った結果、大きな亀裂が観察され、さらに焼きムラがみられた。その結果を表 1 に示す。

(比較例 2)

ジルコニア表面層の粗粒骨材を 60 メッシュのイットリア安定化ジルコニア骨材 90 重量%、微粉ボンド相を平均粒径 5  $\mu\text{m}$  の未安定化ジルコニア粉末 10 重量%とした事以外は実施例 1 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さを表面粗さ計で測定した所、 $R_a$  は 44.5  $\mu\text{m}$ 、 $R_z$  は 133.2  $\mu\text{m}$ 、 $R_y$  は 211.3  $\mu\text{m}$ 、 $R_{sk}$  は 0.52 であった。

さらに実施例 1 と同様にしてテストを行った結果、ぼろつきが多く観察された。

結果を表 1 に示す。

(実施例 5)

実施例 1 と同じ条件で電子部品焼成用治具を作製した。

この電子部品焼成用治具の表面粗さを表面粗さ計で測定した所、 $R_a$  は 18.8  $\mu\text{m}$ 、 $R_z$  は 73.5  $\mu\text{m}$ 、 $R_y$  は 104.3  $\mu\text{m}$ 、 $R_{ku}$  は 2.7 であった。

その後実施例 1 と同じ条件で、ジルコニア表面層および誘電体の反応の有無、誘電体の焼きムラの有無を調べた。その結果、反応は無く、焼きムラも生じなかった。その結果を表 2 に示す。

(表 2)

No	表面層		中間層		Ra/ $\mu\text{m}$	Rz/ $\mu\text{m}$	Ry/ $\mu\text{m}$	Rsk	ぼろつき、亀裂の有無	反応、焼きムの有無	評価
	粗粒骨材	微粒ボンド相	粗粒骨材	微粒ボンド相							
実施例 5	イリ定ルアメッシュ 70% ト安ジニ100% ツア化コ30% ッア化コ30%	イリ定ルアメッシュ 70% ト安ジニ100% ツア化コ30% ッア化コ30%	アルミメッシュ 100% アナッ70%	アルミメッシュ 100% アナッ70%	18.8	73.5	104.3	2.7	無	無	優
実施例 6	イリ定ルアメッシュ 60% ト安ジニ200% ツア化コ30% ッア化コ30%	イリ定ルアメッシュ 60% ト安ジニ200% ツア化コ30% ッア化コ30%	なし	アルミメッシュ 100% アナッ70%	12.2	51.2	80.6	2.5	無	無	優
実施例 7	イリ定ルアメッシュ 50% ト安ジニ200% ツア化コ30% ッア化コ30%	イリ定ルアメッシュ 50% ト安ジニ200% ツア化コ30% ッア化コ30%	アルミメッシュ 100% アナッ70%	アルミメッシュ 100% アナッ70%	8.1	43.4	68.8	2.3	無	無	優
実施例 8	イリ定ルアメッシュ 70% ト安ジニ100% ツア化コ30% ッア化コ30%	イリ定ルアメッシュ 70% ト安ジニ100% ツア化コ30% ッア化コ30%	なし	なし	14.5	66.7	92.5	2.6	無	無	優
比較例 3	イリ定ルアメッシュ 40% ト安ジニ200% ツア化コ30% ッア化コ30%	イリ定ルアメッシュ 40% ト安ジニ200% ツア化コ30% ッア化コ30%	アルミメッシュ 100% アナッ70%	アルミメッシュ 100% アナッ70%	6.2	40.4	62.3	1.9	亀裂有り	焼きム有り	不可
比較例 4	イリ定ルアメッシュ 90% ト安ジニ60% ツア化コ30% ッア化コ30%	イリ定ルアメッシュ 90% ト安ジニ60% ツア化コ30% ッア化コ30%	アルミメッシュ 100% アナッ70%	アルミメッシュ 100% アナッ70%	44.5	133.2	211.3	3.2	ぼろつき有り	無	不可

## (実施例 6)

実施例 2 と同じ条件で電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さを表面粗さ計で測定した所、Ra は  $12.2\mu\text{m}$ 、R

22/1

z は 5 1 . 2  $\mu$  m、R y は 8 0 . 6  $\mu$  m、R k u は 2 . 5 であった。

さらに実施例 1 と同様にしてテストを行った結果、ぼろつき及び亀裂、反応、焼きムラは生じなかった。その結果を表 2 に示す。

(実施例 7)

5

実施例 3 と同じ条件で電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さを表面粗さ計で測定した所、 $R_a$  は  $8.1\mu\text{m}$ 、 $R_z$  は  $43.4\mu\text{m}$ 、 $R_y$  は  $68.8\mu\text{m}$ 、 $R_{ku}$  は 2.3 であった。

- さらに実施例 1 と同様にしてテストを行った結果、ぼろつき及び亀裂、  
5 反応、焼きムラは生じなかった。その結果を表 2 に示す。

(実施例 8)

実施例 4 と同じ条件で電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さを表面粗さ計で測定した所、 $R_a$  は  $14.5\mu\text{m}$ 、 $R_z$  は  $66.7\mu\text{m}$ 、 $R_y$  は  $92.5\mu\text{m}$ 、 $R_{ku}$  は 2.6 であった。

- 10 さらに実施例 1 と同様にしてテストを行った結果、ぼろつき及び亀裂、  
反応、焼きムラは生じなかった。その結果を表 2 に示す。

(比較例 3)

- ジルコニア表面層の粗粒骨材を 200 メッシュのイットリア安定化ジルコニア骨材 40 重量%、微粉ボンド相を平均粒径  $3\mu\text{m}$  のイットリア安定化ジルコニア粉末 60 重量%としたこと以外は実施例 1 と同じ条件で  
15 電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さを表面粗さ計で測定した所、 $R_a$  は  $6.2\mu\text{m}$ 、 $R_z$  は  $40.4\mu\text{m}$ 、 $R_y$  は  $62.3\mu\text{m}$ 、 $R_{ku}$  は 1.9 であった。

- さらに実施例 1 と同様にしてテストを行った結果、表面に亀裂が観察  
20 され、さらに焼きムラがみられた。その結果を表 2 に示す。

(比較例 4)

比較例 2 と同じ条件で電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さを表面粗さ計で測定した所、 $R_a$  は  $44.5\mu\text{m}$ 、 $R_z$  は  $133.2\mu\text{m}$ 、 $R_y$  は  $211.3\mu\text{m}$ 、 $R_{ku}$  は 3.2 であった。

- 25 さらに実施例 1 と同様にしてテストを行った結果、ぼろつきが多く観

察された。その結果を表 2 に示す。

(実施例 9)

実施例 1 と同じ条件で電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品  
焼成用治具の表面粗さを表面粗さ計で測定した所、S a は  $21.1\mu\text{m}$  であ  
5 った (R a は  $18.8\mu\text{m}$ )。

その後実施例 1 と同じ条件で、ジルコニア表面層および誘電体の反応  
の有無、誘電体の焼きムラの有無を調べた。その結果、反応は無く、焼  
きムラも生じなかった。その結果を表 3 に示す。

(実施例 10)

10 ジルコニア表面層の粗粒骨材を 200 メッシュのイットリア安定化ジル  
コニア骨材 60 重量%、微粉ボンド相を平均粒径  $3\mu\text{m}$  のイットリア安  
定化ジルコニア粉末 40 重量%としたこと以外は実施例 1 と同じ条件で  
電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さを  
表面粗さ計で測定した所、S a は  $17.8\mu\text{m}$  であった (R a は  $12.4\mu\text{m}$ )。

15 さらに実施例 1 と同様にしてテストを行った結果、ぼろつき及び亀裂、  
反応、焼きムラは生じなかった。その結果を表 3 に示す。

(実施例 11)

ジルコニア表面層の粗粒骨材を 200 メッシュのイットリア安定化ジル  
コニア骨材 50 重量%、微粉ボンド相を平均粒径  $3\mu\text{m}$  のイットリア安  
20 定化ジルコニア粉末 50 重量%としたこと以外は実施例 1 と同じ条件で  
電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さを  
表面粗さ計で測定した所、S a は  $14.6\mu\text{m}$  であった (R a は  $8.4\mu\text{m}$ )。

さらに実施例 1 と同様にしてテストを行った結果、ぼろつき及び亀裂、  
反応、焼きムラは生じなかった。その結果を表 3 に示す。

25 (実施例 12)

実施例 4 と同じ条件で電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さを表面粗さ計で測定した所、 $S_a$  は  $17.5 \mu m$  であった ( $R_a$  は  $14.5 \mu m$ )。

- さらに実施例 1 と同様にしてテストを行った結果、ぼろつき及び亀裂、  
5 反応、焼きムラは生じなかった。その結果を表 3 に示す。

(比較例 5)

- ジルコニア表面層の粗粒骨材を 100 メッシュのイットリア安定化  
ジルコニア骨材 90 重量%、微粉ボンド相を平均粒径  $5 \mu m$  のイットリ  
ア安定化ジルコニア粉末 10 重量%とした事以外は実施例 9 と同様に  
10 して電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗  
さを表面粗さ計で測定した所、 $S_a$  は  $42.5 \mu m$  であった ( $R_a$  は  $35.4$   
 $\mu m$ )。

さらに実施例 1 と同様にしてテストを行った結果、ジルコニア表面層  
にぼろつきがみられた。その結果を表 3 に示す。

- 15 (比較例 6)

- ジルコニア表面層の粗粒骨材を 200 メッシュのイットリア安定化  
ジルコニア骨材 40 重量%、微粉ボンド相を平均粒径  $3 \mu m$  の未安定化  
ジルコニア粉末 60 重量%、中間層を平均粒径  $3 \mu m$  のアルミナ 100  
重量%の微粉ボンド相のみとした事以外は実施例 9 と同様にして電子  
20 部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さを表面  
粗さ計で測定した所、 $S_a$  は  $8.2 \mu m$  であった ( $R_a$  は  $5.3 \mu m$ )。

さらに実施例 1 と同様にしてテストを行った結果、ジルコニア表面層  
に亀裂がみられた。また、焼きムラがみられた。その結果を表 3 に示す。

(表 3)

実施例 No	比較 例 No	表面層		中間層		面粗 さ Sa/ $\mu\text{m}$	面粗 さ Ra/ $\mu\text{m}$	ぼろつ き、亀 裂の有 無	反応、焼 きムラ の有無
		粗粒骨材	微粒ボン 相	粗粒骨 材	微粒ボン 相				
9		イットリア 安定化コ ニウム 100シ 70重量%	イットリア 安定化コ ニウム 30重量%	アルミ ナメッシュ 100シ 70重量%	アルミナ 3 $\mu\text{m}$ 30重量%	21.1	18.8	無	無
10		イットリア 安定化コ ニウム 200シ 60重量%	イットリア 安定化コ ニウム 40重量%	アルミ ナメッシュ 100シ 70重量%	アルミナ 3 $\mu\text{m}$ 30重量%	17.8	12.4	無	無
11		イットリア 安定化コ ニウム 200シ 50重量%	未安定 化コ ニウム 350重量%	アルミ ナメッシュ 100シ 70重量%	アルミナ 3 $\mu\text{m}$ 30重量%	14.6	8.4	無	無
12		イットリア 安定化コ ニウム 100シ 70重量%	イットリア 安定化コ ニウム 30重量%	なし	なし	17.5	14.5	無	無
	5	イットリア 安定化コ ニウム 100シ 90重量%	イットリア 安定化コ ニウム 510重量%	アルミ ナメッシュ 100シ 70重量%	アルミナ 3 $\mu\text{m}$ 70重量%	42.5	35.4	ぼろ つき 有り	無
	6	イットリア 安定化コ ニウム 200シ 40重量%	未安定 化コ ニウム 360重量%	なし	アルミナ 3 $\mu\text{m}$ 100重量%	8.2	5.3	亀裂 有り	焼きムラ 有り

## (実施例 13)

基材としてはシリカ成分が約10重量%までのアルミナ-ムライト  
基材を使用した。中間層としては、100メッシュのアルミナ粗粒骨材  
5 を70重量%および平均粒径約3 $\mu\text{m}$ のアルミナ微粉、カルシア微粉、  
イットリア微粉をそれぞれ27重量%、2重量%、1重量%準備した。  
これらをボールミル中で均一に混合し、水とバインダーであるポリビニ



ルアルコールを加えてスラリーとした。このスラリーを前記基材表面にスプレーコートし、約100℃で乾燥した。得られた中間層の厚さは約100  $\mu\text{m}$ であった。

5 ジルコニア表面層の粗粒骨材として100メッシュのイットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 安定化ジルコニア骨材を60重量%、微粒ボンド相として平均粒径3  $\mu\text{m}$ のイットリア安定化ジルコニア粉末を40重量%準備した。また焼結助剤として、イットリア20モル%、アルミナ22モル%、及び

カルシア 58 モル% から成る酸化物混合物を全量に対して 3 重量% 準備した。

これらをボールミル中で均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとした。このスラリーを前記中間層表面にスプレーコートし、約 100℃ で乾燥した。ジルコニア表面層の厚さは約 100  $\mu\text{m}$  であった。この 2 層コート積層体を 1450℃ で 2 時間保持し、電子部品焼成用治具を作製した。

こうして作製した電子部品焼成用治具を前記 JIS - H8503 の往復運動摩耗試験法によって耐摩耗性を評価した。試験条件は、試験荷重 50 gf、研磨紙の粒度 #600 で行った。その結果、耐摩耗性は 43 (DS/mg) であった。

ついで、この電子部品焼成用治具を 1300℃ までの急熱、および室温までの急冷を繰り返した (50 サイクル) 後、ジルコニア表面層の亀裂及び剥離の有無を調べた。またジルコニア表面層を手でこすり、ジルコニア粒子の脱粒の様子を調べた。その結果、亀裂及び剥離は生じておらず、脱粒もなかった。

また、バインダーとしてポリビニルアルコール水溶液を添加したチタン酸バリウム誘電体を  $\phi 10\text{mm}$ 、厚み 2mm のペレット状に成型し、この電子部品焼成用治具の上に乗せ、1300℃ で 1 時間保持し冷却後、ジルコニア表面層および誘電体を観察し脱バインダーの様子を調べた。その結果、脱バインダーは良好になされていた。これらの結果を表 4 に示す。

(表 4)

No	表面層				中間層	耐摩耗性 (DS/ mg)	熱サイクル後の亀裂及び剥離の有無	熱サイクル後の脱粒	脱バインダー
	粗粒骨材	微粒ボンド相	焼結助剤						
			焼結助剤のモル%	焼結助剤の量					
実施例 13	イットリア安定化ジルコニア 100 μm メッシュ 60 重量%	イットリア安定化ジルコニア 3 μm 40 重量%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 22 CaO 58	3 重量%	有	43	無	無	良好
実施例 14	イットリア安定化ジルコニア 100 μm メッシュ 60 重量%	イットリア安定化ジルコニア 3 μm 40 重量%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 22 CaO 58	5 重量%	無	51	無	無	良好
実施例 15	イットリア安定化ジルコニア 100 μm メッシュ 70 重量%	未安定化ジルコニア 3 μm 30 重量%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 22 CaO 58	20 重量%	有	72	無	無	良好
実施例 16	イットリア安定化ジルコニア 100 μm メッシュ 70 重量%	イットリア安定化ジルコニア 3 μm 30 重量%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 25 CaO 30 SrO 45	10 重量%	有	30	無	無	良好
比較例 7	イットリア安定化ジルコニア 100 μm メッシュ 70 重量%	イットリア安定化ジルコニア 3 μm 30 重量%	なし	なし	有	2	無	多い	良好
比較例 8	イットリア安定化ジルコニア 100 μm メッシュ 70 重量%	イットリア安定化ジルコニア 3 μm 30 重量%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 22 CaO 58	0.3 重量%	無	4	無	多い	良好
比較例 9	イットリア安定化ジルコニア 60 μm メッシュ 90 重量%	未安定化ジルコニア 3 μm 10 重量%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 22 CaO 58	3 重量%	有	8	無	多い	良好
比較例 10	イットリア安定化ジルコニア 100 μm メッシュ 40 重量%	イットリア安定化ジルコニア 3 μm 60 重量%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 22 CaO 58	30 重量%	有	210	剥離	無	悪い

(実施例 14)

ジルコニア表面層の焼結助剤を 5 重量%とした事と中間層をなくした事以外は実施例 13 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。

さらに実施例 13 と同様にしてテストを行った結果、耐摩耗性は 5 1 (DS/mg) であった。熱サイクルに伴う亀裂及び剥離は生じておらず、脱粒もなかった。また脱バインダーは良好になされていた。その結

果を表 4 に示す。

(実施例 15)

ジルコニア表面層の粗粒骨材を 100 メッシュのイットリア安定化  
ジルコニア 70 重量%、微粒ボンド相を平均粒径 3  $\mu$ m の未安定化ジル  
5 コニア粉末 30 重量%とし、焼結助剤を 20 重量%とした事以外は実施  
例 13 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。

さらに実施例 13 と同様にしてテストを行った結果、耐摩耗性は 72  
(DS/mg) であった。熱サイクルに伴う亀裂及び剥離は生じておら  
ず、脱粒もなかった。また脱バインダーは良好になされていた。その結  
10 果を表 4 に示す。

(実施例 16)

ジルコニア表面層の粗粒骨材を 100 メッシュのイットリア安定化  
ジルコニア 70 重量%、微粒ボンド相を平均粒径 3  $\mu$ m のイットリア安  
定化ジルコニア粉末 30 重量%とし、焼結助剤のモル%をアルミナ 25  
15 モル%、カルシア 30 モル%、及びストロンチア 45 モル%から成る酸  
化物混合物 10 重量%とした事以外は実施例 13 と同様にして電子部品  
焼成用治具を作製した。

さらに実施例 13 と同様にしてテストを行った結果、耐摩耗性は 30  
(DS/mg) であった。熱サイクルに伴う亀裂及び剥離は生じておら  
20 ず、脱粒もなかった。また脱バインダーは良好になされていた。その結  
果を表 4 に示す。

(比較例 7)

ジルコニア表面層の粗粒骨材を 100 メッシュのイットリア安定化  
ジルコニア 70 重量%、微粒ボンド相を平均粒径 3  $\mu$ m のイットリア安  
25 定化ジルコニア粉末 30 重量%とし、焼結助剤を使用しない事以外は実

施例 13 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。

さらに実施例 13 と同様にしてテストを行った結果、耐摩耗性は 2 (D  
S/mg) であり、著しく耐摩耗性が劣っていた。熱サイクルに伴う亀  
裂及び剥離は生じていなかったが、脱粒が多く観察された。脱バインダ  
5 ーは良好になされていたが、耐摩耗性が劣っているため脱粒が著しく電  
子部品焼成用治具としては不適である。その結果を表 4 に示す。

(比較例 8)

ジルコニア表面層の粗粒骨材を 100 メッシュのイットリア安定化  
ジルコニア 70 重量%、微粒ボンド相を平均粒径 3  $\mu$ m のイットリア安  
10 定化ジルコニア粉末 30 重量%とし、焼結助剤を 0.3 重量%とした事以  
外は実施例 13 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。

さらに実施例 13 と同様にしてテストを行った結果、耐摩耗性は 4 (D  
S/mg) であり、著しく耐摩耗性が劣っていた。熱サイクルに伴う亀  
裂及び剥離は生じていなかったが、脱粒が多く観察された。脱バインダ  
15 ーは良好になされていたが、耐摩耗性が劣っているため脱粒が著しく電  
子部品焼成用治具としては不適である。その結果を表 4 に示す。

(比較例 9)

ジルコニア表面層の粗粒骨材を 60 メッシュのイットリア安定化ジ  
ルコニア 90 重量%、微粒ボンド相を平均粒径 3  $\mu$ m の未安定化ジルコ  
20 ニア粉末 10 重量%とした事以外は実施例 13 と同様にして電子部品焼  
成用治具を作製した。

さらに実施例 13 と同様にしてテストを行った結果、耐摩耗性は 8 (D  
S/mg) であり、著しく耐摩耗性が劣っていた。熱サイクルに伴う亀  
裂及び剥離は生じていなかったが、脱粒が多く観察された。脱バインダ  
25 ーは良好になされていたが、耐摩耗性が劣っているため脱粒が著しく電

子部品焼成用治具としては不適である。その結果を表4に示す。

(比較例 10)

ジルコニア表面層の粗粒骨材を100メッシュのイットリア安定化  
ジルコニア40重量%、微粒ボンド相を平均粒径3 $\mu$ mのイットリア安  
5 定化ジルコニア粉末60重量%とし、焼結助剤を30重量%とした事以  
外は実施例13と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。

さらに実施例13と同様にしてテストを行った結果、耐摩耗性は21  
0(DS/mg)であった。熱サイクルの結果、脱粒は見られなかった  
が、ジルコニア表面層に剥離が見られた。また脱バインダーが悪く焼き  
10 ムラが観察された。熱サイクルに伴う剥離と脱バインダー性が劣ってい  
るので電子部品焼成用治具としては不適である。その結果を表4に示す。

(実施例 17)

基材として、シリカ成分が約10重量%のアルミナムライト基材を  
使用した。基材のみの耐熱衝撃性は約700℃であった。ジルコニア表  
15 面層として、#100メッシュのイットリア( $Y_2O_3$ )安定化ジルコニ  
アを70重量%、平均粒径が3 $\mu$ mのイットリア安定化ジルコニアを3  
0重量%秤量し、これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダー  
であるポリビニルアルコールを加えてスラリーとした。このスラリーを  
前記の基材表面にスプレーコートした。このスプレーコートした基材を  
20 100℃で乾燥後、1500℃で2時間保持し、ジルコニア層を焼成し  
て電子部品焼成用治具とした。焼成後に得られたジルコニア層の厚さは  
約150 $\mu$ mであった。なお表面層の剥離や亀裂は見られなかった。

ジルコニア層の相対密度は表面層の面積、膜厚、基材、及び基材+表  
面層の重量から計算した結果、約60%であった。ただし、中間層の相  
25 対密度は、予め基材表面に中間層のみをコートして焼成した場合につい

て、前述と同様の方法で中間層の相対密度を計算し、得られた相対密度を用いて（中間層＋ジルコニア層）の相対密度を計算した。

- 耐熱衝撃性  $\Delta T$  は以下の方法で求めた。すなわち所定温度  $T_1$  から  $T_2$  への急冷温度差を経た電子部品焼成用治具の急冷曲げ試験で、強度低下が生ずる急冷温度差として表される耐熱衝撃性  $\Delta T$  ( $= T_1 - T_2$ ) を求めた。耐熱衝撃性  $\Delta T$  は基材から曲げ試験片を切り出し、室温から 800℃ の各所定温度で試験片を 30 分間保持した後、0℃ の水中に急冷し、急冷後の 3 点曲げ試験を実施した。得られた強度と温度差の関係から耐熱衝撃性  $\Delta T$  を求めた。得られた耐熱衝撃性は 620℃ であり、
- 10 そのグラフを図 1 に示す。

（表 5）



	表面層	表面層の厚 ( $\mu\text{m}$ )	表面の相対密度 (%)	中間層	中間層の厚 ( $\mu\text{m}$ )	中間層の相対密度 (%)	基材	耐熱衝撃性 $\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) (剥離、亀裂)
実施例 17	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 ZrO <sub>2</sub> 焼結助剤 無し	150	60	無し			アルミ ナーム ライト	620 $^{\circ}\text{C}$ 剥離、 亀裂無し
実施例 18	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 ZrO <sub>2</sub> 焼結助剤 無し	200	60	有り 焼結助剤 無し	100	70	アルミ ナーム ライト	700 $^{\circ}\text{C}$ 剥離、 亀裂無し
実施例 19	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化及び 未安定化 ZrO <sub>2</sub> 焼結助剤 有り	200	65	無し			アルミ ナージ ルコニ ア	460 $^{\circ}\text{C}$ 剥離、 亀裂無し
実施例 20	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 ZrO <sub>2</sub> 焼結助剤 有り	150	65	有り 焼結助剤 有り			アルミ ナージ ルコニ ア	560 $^{\circ}\text{C}$ 剥離、 亀裂無し
比較例 11	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 ZrO <sub>2</sub> 焼結助剤 無し	150	60	無し			アルミ ナ	260 $^{\circ}\text{C}$
比較例 12	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 ZrO <sub>2</sub> 焼結助剤 無し	200	92				アルミ ナージ ルコニ ア	380 $^{\circ}\text{C}$
比較例 13	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 ZrO <sub>2</sub> 焼結助剤 有り	400	60	有り 焼結助剤 あり	400	96	アルミ ナージ ルコニ ア	360 $^{\circ}\text{C}$ で表 面層の剥 離、亀裂が 見られた
比較例 14	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 ZrO <sub>2</sub> 焼結助剤 無し	300	25				アルミ ナーム ライト	200 $^{\circ}\text{C}$ で脱 粒が著し く生じた

## (実施例 18)

中間層として平均粒径 30  $\mu\text{m}$  のアルミナ粒子を用い、このスラリーを基材表面にスプレーコートし 100 $^{\circ}\text{C}$  で乾燥した。次いで実施例 17

と同様にジルコニア層をアルミナ中間層上にスプレーコートし、乾燥、

焼成して中間層＋表面層から成る電子部品焼成用治具とした。また実施例 17 と同様に耐熱衝撃性  $\Delta T$  を評価した。その結果を表 5 に示す。耐熱衝撃性は  $700^{\circ}\text{C}$  であり、表面層の剥離や亀裂は見られなかった。

(実施例 19)

- 5 基材として、 $\text{CaO}$  安定化ジルコニア成分が約 10 重量%のアルミナ-ジルコニア基材を使用した。基材のみの耐熱衝撃性は約  $560^{\circ}\text{C}$  であった。ジルコニア層として、# 100 メッシュのイットリア安定化ジルコニアを 70 重量%、平均粒径が  $3\mu\text{m}$  のイットリア安定化ジルコニアを 27 重量%、及び焼結助剤として  $\text{TiO}_2$  を 3 重量%秤量し、これら
- 10 をボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、実施例 17 と同様にジルコニア層を焼成して電子部品焼成用治具とした。評価結果を表 5 に示す。耐熱衝撃性は  $460^{\circ}\text{C}$  であり、表面層の剥離や亀裂は見られなかった。

(実施例 20)

- 15 基材として、実施例 19 と同様のアルミナ-ジルコニア基材を使用した。中間層として平均粒径  $30\mu\text{m}$  のアルミナ粒子 95 重量%に焼結助剤として  $\text{CaO}$  を 5 重量%添加した。またジルコニア層として、# 100 メッシュのイットリア安定化ジルコニアを 70 重量%、平均粒径が  $3\mu\text{m}$  の未安定化ジルコニアを 25 重量%、及び焼結助剤として  $\text{CaO}$ 、
- 20  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を合計で 5 重量%秤量した。秤量したそれぞれをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、基材表面にアルミナ中間層を形成、 $100^{\circ}\text{C}$  で乾燥後、ジルコニア層をスプレーコートし中間層＋表面層を焼成して電子部品焼成用治具とした。評価結果を表 5 に示す。耐熱衝撃性は  $56$
- 25  $0^{\circ}\text{C}$  であり、表面層の剥離や亀裂は見られなかった。

## (比較例 11)

基材として耐熱衝撃性が約 380℃のアルミナ基材を用いたこと以外、実施例 17 と同様にして、電子部品焼成用治具を作製した。結果を表 5 に示す。表 5 に示されたように、耐熱衝撃性は 260℃であった。

## 5 (比較例 12)

ジルコニア層として平均粒径が 3  $\mu$ m のイットリア安定化ジルコニアを 100 重量%用いたこと以外、実施例 17 と同様にして、電子部品焼成用治具を作製した。結果を表 5 に示す。耐熱衝撃性は 380℃であった。

## 10 (比較例 13)

耐熱衝撃性が約 560℃のアルミナ-ジルコニア基材を用い、中間層として平均粒径が 1  $\mu$ m のアルミナ粒子を用いてスプレーコートにより中間層を形成し、100℃で乾燥した。比較例 11 と同様に中間層上にジルコニア層を形成し、中間層+表面層から成る電子部品焼成用治具  
15 を作製した。結果を表 5 に示す。360℃の温度差を与えたところ、表面層の剥離、亀裂が見られた。

## (比較例 14)

耐熱衝撃性が約 700℃のアルミナ-ムライト基材を用い、中間層として平均粒径が 1  $\mu$ m のアルミナ粒子を用いてスプレーコートにより  
20 中間層を形成し、100℃で乾燥した。比較例 11 と同様に中間層上にジルコニア層を形成し、中間層+表面層から成る電子部品焼成用治具を作製した。結果を表 5 に示す。200℃の温度差を与えたところ、脱粒が著しく生じた。

前記実施態様は例示のために記載したもので、本発明は前記実施態様  
25 に限定されるべきではなく、当業者により、種々の修正や変形が、本発

明の範囲から逸脱することなく行われる。

## 請求の範囲

1. 基材、及び該基材上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層の表面粗さが算術平均粗さ  $R_a$  で  $5 \sim 40 \mu m$  であり、あるいは十点平均粗さ  $R_z$  が  $30 \sim 130 \mu m$  であり、あるいは最大高さ  $R_y$  が  $40 \sim 200 \mu m$  であるものの  
5 中で、非対称度（ゆがみ） $R_{sk}$  が  $-0.5 \sim 0.5$  であることを特徴とする電子部品焼成用治具。
- 10 2. 基材、該基材表面に被覆された中間層、及び該中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層の表面粗さが算術平均粗さ  $R_a$  で  $5 \sim 40 \mu m$  であり、あるいは十点平均粗さ  $R_z$  が  $30 \sim 130 \mu m$  であり、あるいは最大高さ  $R_y$  が  $40 \sim 200 \mu m$  であるものの  
15 中で、非対称度（ゆがみ） $R_{sk}$  が  $-0.5 \sim 0.5$  であることを特徴とする電子部品焼成用治具。
3. ジルコニア表面層が  $50 \sim 75$  重量%の  $80 \sim 300$  メッシュの粗粒骨材と、 $50 \sim 25$  重量%の平均粒径  $0.1 \sim 10 \mu m$  の微粒ボンド相を含んでなる請求項1又は2記載の電子部品焼成用治具。
- 20 4. 基材、及び該基材上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層の表面粗さが算術平均粗さ  $R_a$  で  $5 \sim 40 \mu m$  であり、あるいは十点平均粗さ  $R_z$  が  $30 \sim 130 \mu m$  であり、あるいは最大高さ  $R_y$  が  $40 \sim 200 \mu m$  であるものの  
25 中で、尖鋭度（とがり） $R_{ku}$  が  $2 \sim 3$  であることを特徴とする電子部

品焼成用治具。

5. 基材、該基材表面に被覆された中間層、及び該中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具において、ジルコ
- 5 ニア表面層の表面粗さが算術平均粗さ  $R_a$  で  $5 \sim 40 \mu m$  であり、あるいは十点平均粗さ  $R_z$  が  $30 \sim 130 \mu m$  であり、あるいは最大高さ  $R_y$  が  $40 \sim 200 \mu m$  であるもののの中で、尖鋭度（とがり）  $R_{ku}$  が  $2 \sim 3$  であることを特徴とする電子部品焼成用治具。
- 10 6. ジルコニア表面層が  $50 \sim 75$  重量%の  $80 \sim 300$  メッシュの粗粒骨材と、  $50 \sim 25$  重量%の平均粒径  $0.1 \sim 10 \mu m$  の微粒ボンド相を含んでなる請求項4又は5記載の電子部品焼成用治具。
- 15 7. 基材、及び該基材上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層の表面粗さが中心面平均粗さ  $S_a$  で  $10 \sim 40 \mu m$  であることを特徴とする電子部品焼成用治具。
- 20 8. 基材、該基材表面に被覆された中間層、及び該中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層の表面粗さが中心面平均粗さ  $S_a$  で  $10 \sim 40 \mu m$  であることを特徴とする電子部品焼成用治具。
- 25 9. ジルコニア表面層が  $50 \sim 75$  重量%の  $80 \sim 300$  メッシュの粗粒骨材と、  $50 \sim 25$  重量%の平均粒径  $0.1 \sim 10 \mu m$  の微粒ボンド

相とを含んでなる請求項 7 又は 8 記載の電子部品焼成用治具。

10. 基材、及び該基材上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具において、J I S - H 8 5 0 3 で行われる往復運動摩  
5 耗試験で耐摩耗性が 1 0 ~ 2 0 0 ( D S / m g ) であることを特長とする電子部品焼成用治具。

11. 基材、該基材表面に被覆された中間層、及び該中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具において、J I S  
10 - H 8 5 0 3 で行われる往復運動摩耗試験で耐摩耗性が 1 0 ~ 2 0 0 ( D S / m g ) であることを特長とする電子部品焼成用治具。

12. ジルコニア表面層が 8 0 ~ 3 0 0 メッシュの粗粒ジルコニア 5 0 ~ 7 5 重量%と、平均粒径 0 . 1 ~ 1 0  $\mu$  m の微粒ジルコニア 5 0 ~ 2 5 重量%とを、2 種類以上の金属酸化物から成る焼結助剤により結合して、  
15 耐摩耗性を高めた請求項 10 又は 11 記載の電子部品焼成用治具。

13. 基材、該基材表面に被覆されたジルコニア層を含んで成る電子部品焼成用治具において、所定温度 T 1 から T 2 への急冷温度差を経た電子部品焼成用治具の急冷曲げ試験で、強度低下が生ずる急冷温度差として  
20 表される耐熱衝撃性  $\Delta T$  ( = T 1 - T 2 ) が 4 0 0  $^{\circ}$  C 以上であることを特徴とする電子部品焼成用治具。

14. 基材、該基材表面に被覆されたアルミナを含んで成る中間層、及び該中間層上に被覆されたジルコニア層を含んで成ることを特徴とする  
25 電子部品焼成用治具において、耐熱衝撃性  $\Delta T$  が 4 0 0  $^{\circ}$  C 以上であるこ

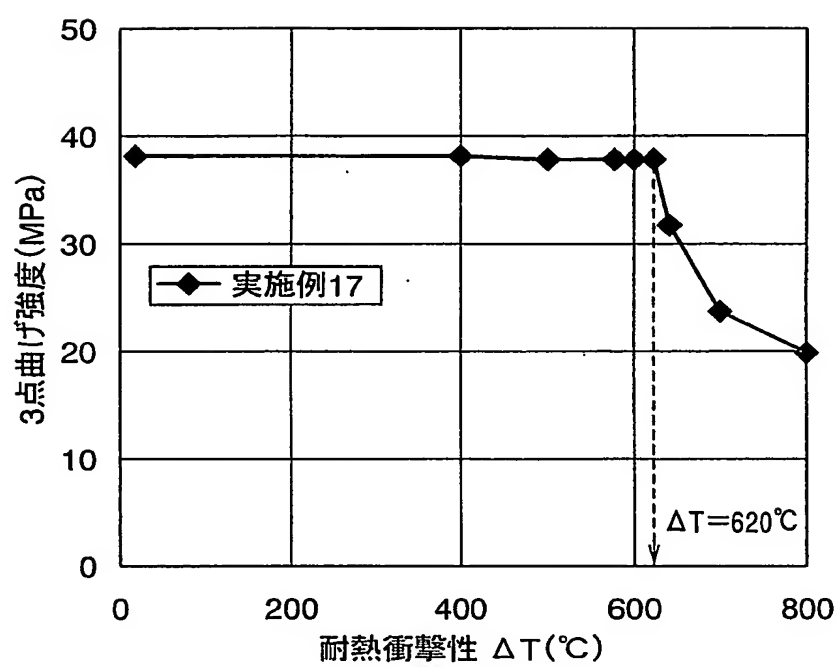


とを特徴とする電子部品焼成用治具。

15. 基材表面に形成されたジルコニア層の膜厚が  $500\ \mu\text{m}$  以下であり、かつジルコニア層の相対密度が、 $40\%$  以上、 $80\%$  以下であることを
- 5 特徴とする請求項 13 に記載の電子部品焼成用治具。
16. アルミナ中間層上に形成されたジルコニア層の総膜厚（アルミナ中間層＋ジルコニア層）が  $500\ \mu\text{m}$  以下であり、かつジルコニア層の相対密度が、 $40\%$  以上、 $80\%$  以下であり、アルミナ中間層の相対密度
- 10 が  $60\%$  以上、 $90\%$  以下であることを特徴とする請求項 14 に記載の電子部品焼成用治具。
17. 基材表面に被覆されたジルコニア層、基材表面に被覆されたアルミナ中間層、及びアルミナ中間層上に被覆されたジルコニア層の焼成に際
- 15 して、焼結助剤として金属酸化物を用いて焼成されたことを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載の電子部品焼成用治具。

1/1

図 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11655

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/64, 41/87

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/64-35/84, 41/80-41/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-128583 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 09 May, 2002 (09.05.02), Page 2, column 1, lines 1 to 22 (Family: none)	1-17 1-6
Y	JP 5-270925 A (NGK Insulators, Ltd.), 19 October, 1993 (19.10.93), Page 2, column 1, lines 1 to 10 (Family: none)	1-6
Y	JP 2001-200378 A (Kyushu Refractories Co., Ltd.), 24 July, 2001 (24.07.01), Page 2, column 1, lines 1 to 10; column 2, lines 35 to 36 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 January, 2004 (19.01.04)

Date of mailing of the international search report  
03 February, 2004 (03.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11655

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-60277 A (Kabushiki Kaisha Yotai), 26 February, 2002 (26.02.02), Page 2, column 1, lines 1 to 10 (Family: none)	1-17
A	JP 8-13710 B2 (NGK Insulators, Ltd.), 14 February, 1996 (14.02.96), Page 1, column 1, line 1 to page 2, column 3, line 28 (Family: none)	1-17

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B35/64, 41/87

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B35/64-35/84, 41/80-41/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-128583 A (三井金属鉱業株式会社) 2002.05.09, 第2頁, 第1欄, 第1-22行 (ファミリーなし)	1-17 1-6
Y	JP 5-270925 A (日本碍子株式会社) 1993.10.19, 第2頁, 第1欄, 第1-10行 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2001-200378 A (九州耐火煉瓦株式会社) 2001.07.24, 第2頁, 第1欄, 第1-10行, 第2欄, 第35-36行 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.01.2004

国際調査報告の発送日

2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘

4T

8821

電話番号 03-3581-1101 内線 3464

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-60277 A (株式会社ヨータイ) 2002. 02. 26, 第2頁, 第1欄, 第1-10行 (ファミリーなし)	1-17
A	J P 8-13710 B2 (日本碍子株式会社) 1996. 02. 14, 第1頁, 第1欄, 第1行-第2頁, 第3欄, 第28行 (ファミリーなし)	1-17

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

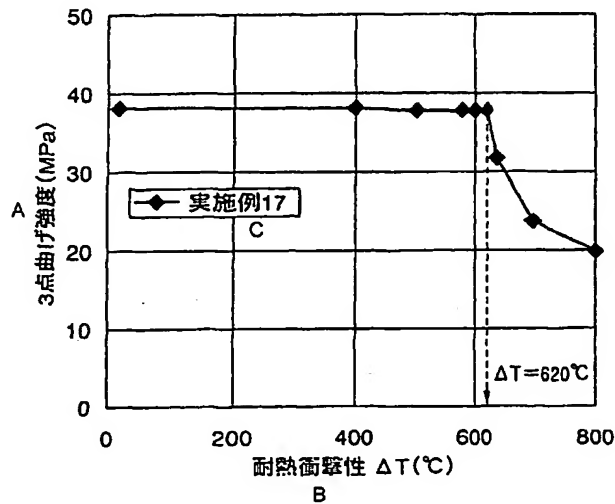
(10) 国際公開番号  
WO 2004/026791 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 35/64, 41/87 LTD.) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011655
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 11 日 (11.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-270837 2002 年 9 月 18 日 (18.09.2002) JP  
特願2002-282684 2002 年 9 月 27 日 (27.09.2002) JP  
特願2002-282725 2002 年 9 月 27 日 (27.09.2002) JP  
特願 2002-303950  
2002 年 10 月 18 日 (18.10.2002) JP  
特願 2002-332270  
2002 年 11 月 15 日 (15.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO.,
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 星野 和友 (HOSHINO, Kazutomo) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市 原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 堀野 仁 (KAJINO, Hitoshi) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市 原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 打田 龍彦 (UCHIDA, Tatsuhiko) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市 原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 井筒 靖久 (IDUTSU, Yasuhisa) [JP/JP]; 〒836-0817 福岡県大牟田市 浅牟田町 3-1 三井金属工業株式会社セラミックス事業部内 Fukuoka (JP). 堀内 幸士 (HORIUCHI, Koushi) [JP/JP]; 〒836-0817 福岡県大牟田市 浅牟田町 3-1 三井金属工業株式会社セラミックス事業部内 Fukuoka (JP).

(続葉有)

(54) Title: ELECTRONIC COMPONENT BURNING JIG

(54) 発明の名称: 電子部品焼成用治具



A...THREE-POINT BENDING STRENGTH (MPa)

B...THERMAL SHOCK RESISTANCE ΔT (°C)

C...EXAMPLE 17

(57) Abstract: An electronic component burning jig comprising a base and a zirconia surface layer formed on the base wherein one of the physical properties of the zirconia surface layer, namely one of the skewness, kurtosis, arithmetic mean roughness, wear resistance, and thermal shock resistance, is limited to a certain range. Consequently, the electronic component burning jig can efficiently conduct burning without deteriorating the properties of an electronic component which is an object of burning.

(続葉有)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11655

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/64, 41/87

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/64-35/84, 41/80-41/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-128583 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 09 May, 2002 (09.05.02), Page 2, column 1, lines 1 to 22 (Family: none)	1-17 1-6
Y	JP 5-270925 A (NGK Insulators, Ltd.), 19 October, 1993 (19.10.93), Page 2, column 1, lines 1 to 10 (Family: none)	1-6
Y	JP 2001-200378 A (Kyushu Refractories Co., Ltd.), 24 July, 2001 (24.07.01), Page 2, column 1, lines 1 to 10; column 2, lines 35 to 36 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 January, 2004 (19.01.04)

Date of mailing of the international search report  
03 February, 2004 (03.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11655

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-60277 A (Kabushiki Kaisha Yotai), 26 February, 2002 (26.02.02), Page 2, column 1, lines 1 to 10 (Family: none)	1-17
A	JP 8-13710 B2 (NGK Insulators, Ltd.), 14 February, 1996 (14.02.96), Page 1, column 1, line 1 to page 2, column 3, line 28 (Family: none)	1-17

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.C1<sup>7</sup> C04B35/64, 41/87

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1<sup>7</sup> C04B35/64-35/84, 41/80-41/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-128583 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 09 May, 2002 (09.05.02), Page 2, column 1, lines 1 to 22 (Family: none)	1-17 1-6
Y	JP 5-270925 A (NGK Insulators, Ltd.), 19 October, 1993 (19.10.93), Page 2, column 1, lines 1 to 10 (Family: none)	1-6
Y	JP 2001-200378 A (Kyushu Refractories Co., Ltd.), 24 July, 2001 (24.07.01), Page 2, column 1, lines 1 to 10; column 2, lines 35 to 36 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 January, 2004 (19.01.04)Date of mailing of the international search report  
03 February, 2004 (03.02.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11655

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-60277 A (Kabushiki Kaisha Yotai), 26 February, 2002 (26.02.02), Page 2, column 1, lines 1 to 10 (Family: none)	1-17
A	JP 8-13710 B2 (NGK Insulators, Ltd.), 14 February, 1996 (14.02.96), Page 1, column 1, line 1 to page 2, column 3, line 28 (Family: none)	1-17

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

BEST AVAILABLE COPY